

姚红生, 何希鹏, 汪凯明. 下扬子皖南地区下寒武统荷塘组页岩地球化学特征及地质意义[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(4): 32-41.

YAO Hongsheng, HE Xipeng, WANG Kaiming. Geochemical characteristics and significance of the shale of Lower Cambrian Hetang Formation in the southern Anhui Province of Lower Yangtze area[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(4): 32-41.

下扬子皖南地区下寒武统荷塘组页岩 地球化学特征及地质意义

姚红生¹, 何希鹏¹, 汪凯明²

(1 中国石化华东油气分公司, 南京 210019; 2 中国石化华东油气分公司勘探开发研究院, 南京 210019)

摘要: 中国南方下寒武统富有机质黑色页岩发育, 具有分布面积广、沉积厚度大、有机碳含量高、有利条件, 蕴藏着丰富的页岩气资源潜力, 有望成为页岩气“增储上产”的重要区域。以下扬子地区下寒武统荷塘组页岩气首口参数井——XY1 井为研究对象, 利用岩芯资料和地球化学分析测试数据, 探讨了研究区元素地球化学特征与古环境意义。研究表明: 主量元素 SiO_2 、 K_2O 相对富集, 其他元素均不同程度地相对亏损; 微量元素 Sr、Rb 亏损, Ni、Co、Ba 元素明显富集。荷塘组黑色页岩属大陆边缘沉积, 硅质主要来源于硅质生物, 为生物成因, 沉积时期气候温暖潮湿, 为咸水-高盐水体环境, 有利于有机质的形成, 沉积期具有较高的古生产力, 水体环境以贫氧-厌氧为主, 有利于有机质保存。

关键词: 荷塘组; 黑色页岩; 元素地球化学特征; 地质意义; 下扬子

中图分类号: P736.4; P618.13

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.123

0 引言

经过 10 余年的攻关研究, 我国页岩气勘探开发实现跨越式发展^[1-10], 截至 2020 年底, 累计探明页岩气地质储量突破 $2.0 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 年产量达到 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[10], 已成为北美之外最大的页岩气工业化生产国。富有机质黑色页岩也受到越来越多的关注, 成为油气勘探的重要领域, 但目前仅上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组页岩气实现商业开发, 下寒武统页岩作为中国南方古生界最好的烃源岩发育层系之一, 具有分布面积广、沉积厚度大、有机碳含量高、有利条件, 蕴藏着丰富的页岩气资源潜力。近几年, 下寒武统页岩气勘探也取得了一些突破性进展^[11-12], 但效果较好的钻井局限在威远、黄陵、雪峰和汉南等几个古隆起周缘, 整体而言, 下寒武统页岩气勘探程度较低, 尤其是下扬子地区, 揭示该层

系的页岩气钻井资料极其匮乏, 前期主要基于野外露头剖面开展岩石学、古生物、有机地球化学、层序地层、岩相及沉积环境的研究^[13-19], 而关于元素地球化学方面的研究工作极少^[20-21]。本文利用下扬子地区首口页岩气参数井 XY1 井钻井资料, 以元素地球化学分析为手段, 结合区域地质背景, 根据页岩样品的主量、微量元素组分含量及比值特征, 探讨分析页岩形成的大地构造背景、物源属性以及古沉积环境, 以期为本区下寒武统页岩气成藏条件的研究提供资料和参考。

1 区域地质背景

1.1 区域构造特征

下扬子地区位于扬子板块东段, 北界为连云港-黄梅断裂-秦岭-胶南苏鲁构造带, 南界以江山-绍兴断裂与华南板块毗邻, 东邻环太平洋构造带, 西接特提斯构造域^[22], 是我国南方海相中-古生界发育最全、保存也较为完整的地区之一。下扬子地区经历多期构造运动的叠加改造, 从太古宙至新生代构

收稿日期: 2021-04-25

资助项目: “十三五”国家科技重大专项(2017ZX05036-003-009)

作者简介: 姚红生(1968—), 男, 正高级工程师, 主要从事油气资源勘探开发方面的研究工作。E-mail: yaohs.hdsj@sinopec.com

造演化大致经历了 5 个阶段。

(1) 太古宙古陆核形成期

此时期由散布在赤道附近硅铝质(或花岗岩质)块体逐渐聚合形成。研究区分布有以南黄海古陆核为中心的古陆核群, 并形成了酷似上地壳最底部的深变质岩系^[23]。

(2) 元古宙扬子板块和南方古陆形成期

中元古代江南俯冲、碰撞带的形成标志着南北的拼接和扬子板块的形成^[24]。

(3) 早古生代—中三叠世海相克拉通盆地沉积期

此时期扬子板块较为稳定, 加里东运动影响小, 沉积厚度大^[24], 部分地区沉积厚度可达上万米。早寒武世早期, 受区域拉张背景控制, 在下扬子地区呈现“一台两盆”的基本构造格局, 中央台地大致位于南京-南通一带, 以碳酸盐岩沉积为主; 台地南北两侧发育休宁-安吉和滁州-盐城 2 个 NE 向斜列式深水海盆, 沉积建造以黑色页岩、硅质岩和暗色细粉晶灰岩为主^[25]。

(4) 中生代印支—燕山运动期

扬子板块在印支期向华北板块俯冲拼接, 碰撞拼接以后, 海水全面退出, 下扬子海相盆地的沉积体制被瓦解, 自此进入类前陆盆地发展阶段, 形成晚三叠世—侏罗纪的陆相碎屑岩沉积建造。

(5) 新生代喜马拉雅构造期

随着亚欧大陆与印度次大陆的碰撞及西太平洋岛弧边缘海的出现, 在拉张为主、挤压为辅的交替改造作用下, 造成大型拗陷与断-拗复合型盆地叠加^[26], 形成了现今构造的基本面貌。根据沉积建造和构造特征上的差异, 内部分割为苏北斜坡、南京拗陷、江南隆起和钱塘拗陷 4 个不同的构造单元(图 1a)。

1.2 区域地层特征

下扬子地区地层系统较为复杂, 根据岩性组合、生物群面貌及所处地质构造单元等特征, 寒武系分为下扬子和江南 2 个地层分区^[27]; 下扬子地层分区以台地型碳酸盐沉积为主; 江南地层分区则以陆棚

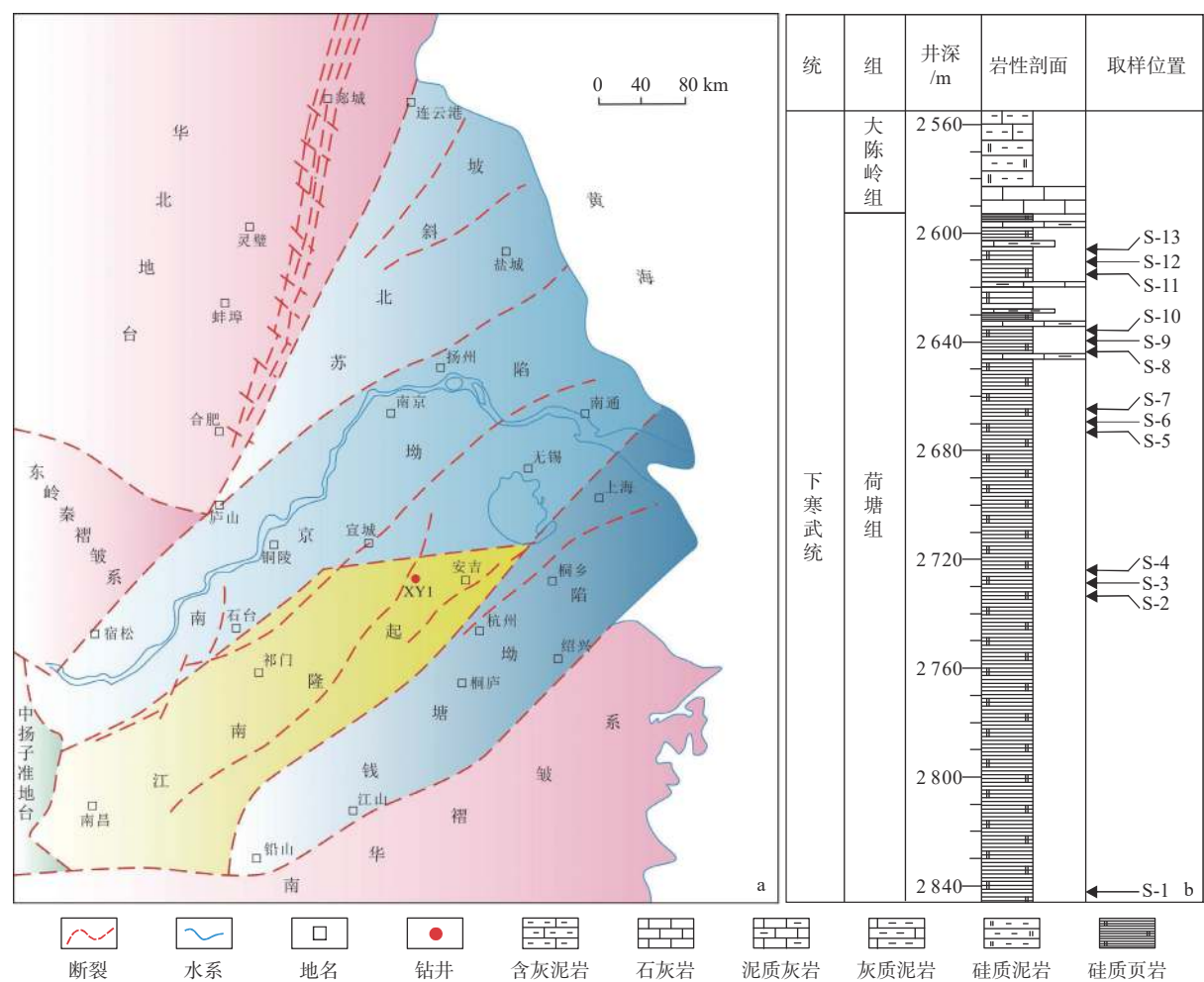


图 1 下扬子地区构造区划及地层柱状图
Fig.1 Tectonic map and stratigraphic column of lower Yangtze area

及盆地相硅质页岩、炭质页岩沉积为主。

下扬子地层分区划分出 3 个地层小区: 滁州-盱眙、安庆-巢湖-南京及芜湖-石台地层小区; 江南地层分区划分出 2 个地层小区: 广德-休宁地层和杭州-嘉兴-上海地层小区。研究区分布在江南地层区广德-休宁地层小区, 该区寒武系自下而上包括下寒武统荷塘组和大陈岭组、中寒武统杨柳岗组、上寒武统华严寺组和西阳山组。

本文研究利用的 XY1 井位于江南隆起东北部, 处于休宁-安吉深水海盆区, 其荷塘组发育大套黑色页岩, 区域上荷塘组与下伏震旦系皮园村组、上覆下寒武统大陈岭组均呈整合接触。本井钻遇荷塘组厚度 256.3 m(未穿), 岩性主要为黑色硅质页岩、炭质页岩和硅质岩组合, 局部夹少量泥质灰岩、灰质泥岩薄层, 水平纹层发育, 多见黄铁矿, 富含放射虫和海绵骨针。荷塘组页岩具有有机质丰度高、热演化程度高、储层致密的特点, 总有机碳(TOC)分布于 1.01%~14.51%, 平均为 5.59%; 等效镜质体反射率(R_o) 值为 2.7%~5.4%, 平均值高达 4.0%; 孔隙度介于 0.30%~2.82%, 平均为 1.47%。

2 样品采集与测试

本文研究样品来自下扬子皖南地区 XY1 井下寒武统荷塘组岩芯, 钻井平面位置见图 1a, 采样柱状位置见图 1b, 样品岩性为黑色页岩, 共测试分析

样品 13 件, 所有样品的主量元素在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成。首先, 将 200 目的岩石粉末置于 105 °C 烘箱中烘烤 2 h, 然后称取 0.7 g 样品及 5 g 无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、0.6 g LiF 、0.3 g NH_4NO_3 , 加入 4 滴 Li_4Br 在高频熔融炉 1 000 °C 下熔融制片, 再采用仪器 XRF-1800 波长扫描 X 射线荧光光谱仪测定。微量元素在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室采用电感耦合等离子体质谱分析法测试完成。首先准确称取粉碎至 200 目的岩石粉末 50 mg 置于 Teflon 溶样器中, 再采用 Teflon 溶样弹将样品用 1.5 mL HF +1.5 mL HNO_3 在 195 °C 条件下消解 48 h, 最后将在 120 °C 条件下蒸干除 Si 后的样品用 2% HNO_3 稀释 2 000 倍, 定容于干净的聚酯瓶, 使用 Agilent 7500a ICP-MS 仪器完成分析测试。为监控测试精度和准确度, 主量、微量元素均进行了重复样与标样分析, 相对标准偏差<5%, 测试结果准确可信。

3 测试结果

3.1 主量元素特征

荷塘组页岩样品全岩主量元素分析测试结果如表 1 所示, 页岩主量元素以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O

表 1 XY1 井荷塘组样品常量元素分析结果表

Table 1 Results of major elements analysis of Hetang Formation shale of Well XY 1

	%														
样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	烧失量	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	过量硅	P/Ti	
S-13	71.84	8.98	5.33	4.22	0.80	0.53	0.09	0.05	0.05	0.00	7.69	46.89	43.91	1.39	
S-12	71.18	9.81	5.57	2.07	1.67	1.02	0.23	0.07	0.08	0.01	7.92	9.00	40.67	0.76	
S-11	69.04	6.29	3.19	2.44	4.96	2.59	0.24	0.06	0.03	0.04	11.44	10.17	49.48	0.63	
S-10	65.07	7.05	4.06	10.88	0.29	0.53	0.24	0.07	0.03	0.00	12.15	45.33	43.14	0.73	
S-9	71.46	10.07	5.63	2.33	1.43	0.92	0.38	0.07	0.03	0.01	7.36	6.13	40.14	0.46	
S-8	70.45	9.71	5.51	2.60	2.27	0.85	0.36	0.06	0.04	0.02	7.78	7.22	40.25	0.42	
S-7	75.30	8.21	4.39	1.48	2.25	0.99	0.31	0.06	0.03	0.01	6.84	4.77	49.77	0.48	
S-6	74.71	10.54	5.52	1.90	0.76	0.80	0.37	0.06	0.04	0.01	4.99	5.14	41.93	0.41	
S-5	74.33	10.68	5.57	1.98	0.76	0.76	0.37	0.07	0.04	0.01	5.06	5.35	41.12	0.47	
S-4	71.78	12.42	6.49	1.96	0.41	0.84	0.43	0.07	0.04	0.00	5.17	4.56	33.15	0.41	
S-3	68.76	13.08	6.33	2.47	0.24	1.00	0.47	0.08	0.06	0.00	7.17	5.26	28.08	0.43	
S-2	75.01	7.94	4.45	2.46	2.21	0.42	0.12	0.06	0.11	0.00	6.87	20.50	50.32	1.25	
S-1	71.98	11.26	5.49	2.24	0.62	0.88	0.41	0.08	0.06	0.01	6.57	5.46	36.96	0.49	
平均值	71.61	9.70	5.19	3.00	1.44	0.93	0.31	0.07	0.05	0.01	7.46	9.68	41.46	0.64	
上地壳(UCC)	66.60	15.40	2.80	5.04	3.59	2.48	0.64	0.15	3.27	0.10					

注: 上地壳(UCC)值引自文献[28]。

为主, 3 种元素的总含量平均值为 86.50%, 其中, SiO₂ 含量最高, 分布于 65.07%~75.30%, 平均值为 71.61%; Al₂O₃ 含量次之, 分布于 6.29%~13.08%, 平均值为 9.70%; K₂O 含量最低, 为 3.19%~6.49%, 平均值为 5.19%。此外, 页岩中含有少量的 Fe₂O₃, 为 1.48%~10.88%, 平均值为 3.00%; CaO 含量为 0.24%~4.96%, 平均值为 1.44%; 其他主量元素平均含量不足 1%。与上地壳主量元素(UCC)平均值^[28]相比, 区内荷塘组页岩样品中仅 SiO₂、K₂O 相对富集, 其他元素均呈现不同程度的相对亏损。

3.2 微量元素特征

微量元素分析测试结果如表 2 所示, 与上地壳微量元素(UCC)平均值^[28]相比, 荷塘组页岩样品 Sr 元素含量为 14.50~130.00 μg/g, 平均值为 39.28 μg/g, 严重亏损, Rb 元素平均值为 95.97 μg/g, 较为亏损, Th 元素基本持平, U、Cr、V 元素较为富集, Ni、Co、Ba 元素明显富集, Ni 元素含量平均 81.00 μg/g, Co 元素含量平均 27.34 μg/g, Ba 元素含量平均 3 869 μg/g, 分别上地壳元素平均含量的 10.9 倍、6.5 倍和 6.2 倍。

表 2 XY1 井荷塘组样品微量元素分析结果表
Table 2 Results of trace elements analysis of Hetang Formation shale of Well XY 1

	μg/g												
样品号	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	Th	U	V	Ba	生物Ba	Sr/Cu	Rb/Sr
S-13	32.20	49.70	80.70	85.90	95.61	25.30	8.90	7.87	197	11 188	10 822	0.31	3.78
S-12	21.30	47.70	36.80	47.70	100.92	42.50	8.80	8.30	147	6 626	6 227	1.15	2.38
S-11	31.30	32.20	18.10	33.20	57.98	130.00	5.68	6.89	78.4	1 891	1 635	7.19	0.45
S-10	51.30	29.90	260.00	229.00	68.24	14.50	6.57	11.00	99.9	2 323	2 036	0.06	4.70
S-9	21.00	49.70	46.30	40.70	101.07	30.90	9.52	7.59	79.2	2 247	1 836	0.67	3.27
S-8	19.70	45.90	73.50	65.50	95.97	38.90	9.66	6.66	92.9	2 196	1 800	0.53	2.47
S-7	29.70	43.20	23.50	43.30	81.33	33.30	7.90	7.37	193	1 719	1 384	1.42	2.44
S-6	21.50	59.60	32.70	76.90	110.34	24.20	9.53	8.06	360	1 922	1 492	0.74	4.56
S-5	25.90	57.00	31.80	79.30	108.42	24.60	9.18	7.11	291	1 929	1 494	0.77	4.40
S-4	22.20	70.40	31.50	70.50	128.42	24.10	11.30	7.50	290	2 333	1 826	0.77	5.32
S-3	19.70	84.90	32.20	109.00	124.69	22.50	11.80	14.60	719	3 632	3 099	0.70	5.54
S-2	39.30	46.90	86.10	78.80	69.16	69.50	6.87	8.21	222	8 858	8 534	0.81	0.99
S-1	20.30	72.00	44.40	93.20	105.40	30.40	10.20	11.00	451	3 431	2 972	0.68	3.47
平均值	27.34	53.01	61.35	81.00	95.97	39.28	8.92	8.63	248	3 869	3 474	1.22	3.37
上地壳(UCC)	4.2	18		7.4	140	320	10.4	2.4	97	620			

注: 上地壳(UCC)值引自文献[28]。

4 讨论

4.1 构造环境判别及物源分析

大地构造背景决定沉积盆地的建造与改造, 构造活动控制沉积物的来源、搬运条件、沉积成岩过程以及沉积介质的物理化学条件等。主量、微量元

素在地层中的结合、迁移、富集和分散变化与构造背景存在必然联系, 分析沉积岩的元素地球化学组成, 能够反映其形成的大地构造背景及构造演化特征。常量元素 SiO₂-K₂O/Na₂O、Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃)-Fe₂O₃/TiO₂ 等双变量和三变量交会图解^[29-30], 以及微量元素、稀土元素组成的 Th-Co-Zr/10、Th-Sc-Zr/10、La-Th-Sc 等三角图解可以很好的判断细粒碎屑沉积岩形成的构造环境^[31]。

本文利用 ROSER 等^[29]提出的 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 构造环境判别图解, 荷塘组所有样品投点均落于“稳定大陆边缘”区域(图 2a)。MURRAY^[30]研究提出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 构造环境判别图解(图 2b), 其中, 大陆边缘沉积物中 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值介于 0.50~0.90, 远洋盆地沉积物其比值介于 0.40~0.70, 大洋中脊沉积物其比值介于 0.10~0.40, 而区内 S-10 号样品的 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值为 0.39, 属于“大洋中脊”范围, 其余样品比值介于 0.68~0.86, 平均值为 0.81, 分布特征与“大陆边缘”相似。从 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值来看(表 1), S-13、S-10、S-2 号样品的比值分别为 46.89、45.33 和 20.50, S-10 号样品相对高的 Fe_2O_3 含量(10.88%) 和 S-13、S-2 号样品较低 TiO_2 含量(分别为 0.09%、

0.12%)是导致判别图解中落点“异常”的直接表现, 尤其是 S-10 号样品的 Fe_2O_3 含量明显高于上地壳(UCC)平均值 5.04%。 Fe 元素在大洋中脊附近金属热液沉积物中富集, 可作为热液作用参与的指标, 大洋中脊附近的沉积物中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值一般 >50 , 研究区 3 件落点“异常”样品的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值显然还达不到“大洋中脊”的判别阈值, 但可能存在一定程度热液作用的参与。从下文论述的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值来看, 仅 S-10 号样品比值为 0.33, 靠近热液硅质成因区域, 进一步印证该沉积期受到了热液作用影响, 综合以上分析认为用热液作用来解释样品的“异常”更为合理。综上所述, 常量元素判别图解总体反映研究区荷塘组黑色页岩属大陆边缘沉积, 局部有热液作用的参与。

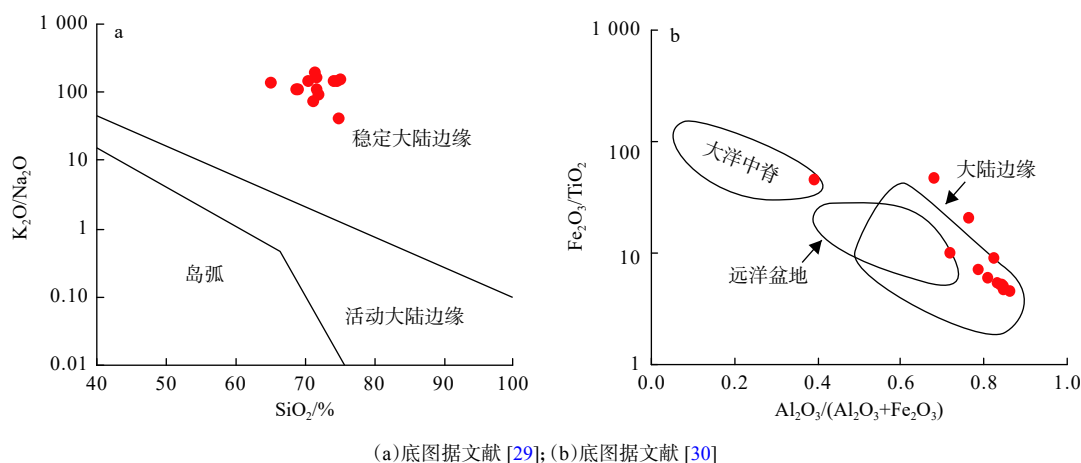


图 2 XY1 井荷塘组页岩主量元素构造环境判别图解

Fig.2 Major elements and tectonic setting discrimination diagram for shale of Hetang Formation of Well XY 1

沉积岩中的 Al 、 Fe 、 Mn 、 K 、 Ti 、 V 、 Rb 、 Sc 等主量、微量元素是判断物源的重要示踪元素, 其中 Al_2O_3 、 TiO_2 的富集与陆源物质的注入有关, 而 Fe 、 Mn 的富集则主要与热液的参与有关^[32-34]。ADA-CHI 等^[33]1986 年提出海相沉积物中的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值是判断热液成分含量的一个重要指标, 该值随着热液沉积物含量的增多而减少, 受热液作用影响后该比值 <0.35 , 纯热液成因的比值接近 0.01, 纯生物成因的比值接近 0.60。荷塘组页岩样品 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值为 0.33~0.83(图 3), 平均值为 0.73, 与纯生物成因的比值接近。在 $\text{Al}\text{-Fe}\text{-Mn}$ 三角图解中, 仅 S-10 号样品位于生物成因区和热液成因区之间, 其余均落入生物成因区, 指示研究区硅质主要来源于生物成因, 同时, 岩石薄片中含有放射虫和海绵骨针(图 4), 也说明硅质生物是硅质主要贡献者。

主量元素中 Si/Al 比值亦可判断硅质成因, 荷塘组页岩具有较高 Si/Al 比值, HOLDAWAY 和

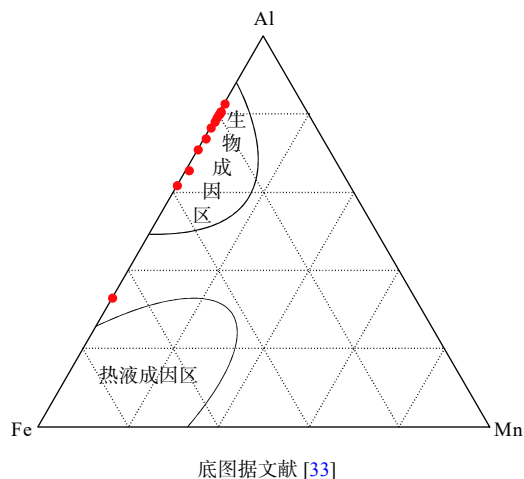


图 3 荷塘组页岩 $\text{Al}\text{-Fe}\text{-Mn}$ 三角图解

Fig.3 $\text{Al}\text{-Fe}\text{-Mn}$ triangle diagram of Hetang Formation shales

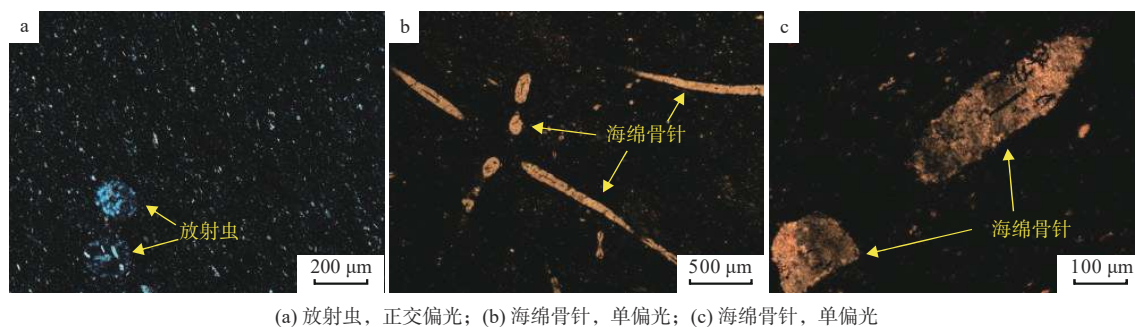


图 4 XY1 井页岩中硅质生物化石照片

Fig.4 Photograph of siliceous fossils in shale of Hetang Formation of Well XY 1

CLAYTON^[35]1982 年提出过量硅概念,是指高于正常碎屑沉积环境下的 SiO_2 含量,计算公式为:

$$\text{Si}_{\text{过量}} = \text{Si}_{\text{样品}} - [(\text{Si}/\text{Al})_{\text{背景}} \times \text{Al}_{\text{样品}}] \quad (1)$$

式中: $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{背景}}$ 采用平均页岩比值 3.11^[35]。计算发现荷塘组页岩中过量硅含量为 28.08%~50.32% (表 1)。Si 与 Al 相关图 (图 5) 表明,荷塘组页岩与北美 Barnett 硅质富有机质页岩类似,在伊利石 Si/Al 线上为过量硅部分,代表为生物成因的硅质。

此外,从荷塘组页岩中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 三者含量的相关性来看 (图 6), Al_2O_3 与 TiO_2 之间呈现良好的相关性 ($R^2=0.5435$),而 SiO_2 与 TiO_2 、 Al_2O_3 之间无相关性 (R^2 分别为 0.0012 和 0.0251),且

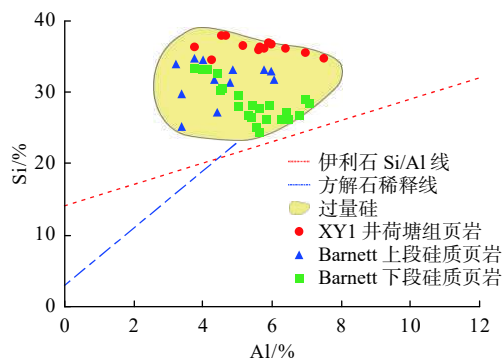


图 5 荷塘组页岩及 Barnett 页岩 Si-Al 相关图

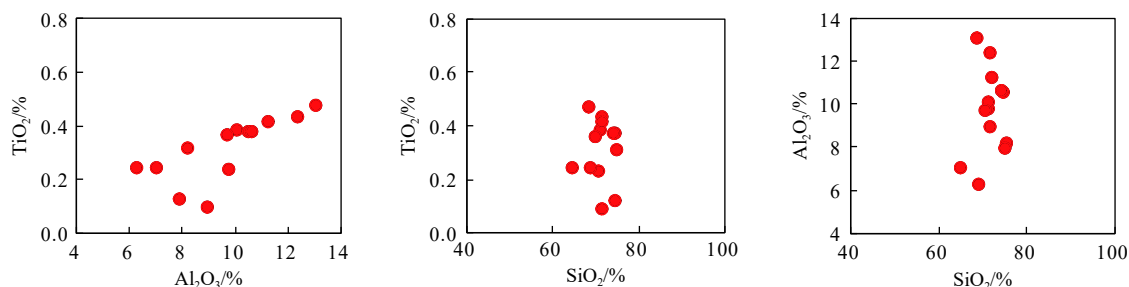
Fig.5 Si-Al relationship diagram for Hetang Formation shales and Barnett Formation shales

Al_2O_3 、 TiO_2 平均含量分别为 9.70% 和 0.31%, Al_2O_3 和 TiO_2 均低于上地壳(UCC)平均值 15.40%、0.64%,这也进一步说明荷塘组页岩沉积时期,陆源物质对页岩中硅质的贡献有限。早寒武世,研究区北部为南京-南通大型中央碳酸盐岩台地,东南方向远离华夏古陆,邻近休宁-安吉深水海盆沉积中心,盆地相区分布范围广阔,且沉积水体宁静、能量极低,物源供给匮乏,属欠补偿沉积环境。

4.2 古气候与古盐度

气候和水体盐度的变化对古生物的种属、种群密度、生长和富集以及有机质的保存等古生产力作用明显。元素地球化学中常用 Sr/Cu 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值等表征沉积盆地古气候,用 Mg/Al 比值 $m=100 \times \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Mg/Ca 、 Sr/Ba 以及 Rb/K 比值等指示古盐度。

喜干型元素 Sr 与喜湿型元素 Cu 的比值可以反映古气候, Sr/Cu 比值对气候变化敏感,是古气候判断的重要指示剂, Sr/Cu 介于 1.3~5.0 指示温暖潮湿气候,而 >5.0 则代表干燥炎热气候^[36]。荷塘组样品 Sr/Cu 比值为 0.06~7.19 (表 2),平均值为 1.22,仅 1 件样品比值 >5.0 ,反映沉积期为温暖潮湿的气候特点,温暖潮湿的气候有利于古生物繁衍生息,为有机质形成提供丰富的物质基础。

图 6 XY1 井荷塘组页岩 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 含量相关性Fig.6 Correlations of Al_2O_3 , TiO_2 versus SiO_2 contents in the shale of Hetang Formation of Well XY 1

此外,根据 Rb、Sr 的元素性质,Rb/Sr 也用作古气候的判识指标。Rb 元素相对稳定,而 Sr 元素在降水较多的温湿环境中,容易发生淋失,在降水较少的干热环境中易于保留^[37-39],因此,Rb/Sr 高值指示温湿气候,低值指示干热气候。荷塘组样品中 Rb/Sr 分布于 0.45~5.54,平均值为 3.37(表 2),比值相对较高,远高于上地壳(UCC)平均页岩比值(0.44)^[40],进一步揭示了荷塘组沉积时期温暖潮湿的气候条件,与 Sr/Cu 的判识结果吻合。

根据沉积岩层中 MgO 的亲海性和 Al₂O₃ 的亲陆性特征,Mg/Al 比值 m 可判断古盐度变化^[41]。在沉积环境由淡水向海水过渡的过程中, m 值会随着水体盐度的增大而逐渐增加:淡水沉积环境 $m < 1$,陆海过渡性沉积环境 m 值为 1~10,海水沉积环境 m 值为 10~500,陆表海环境(或潟湖碳酸盐岩沉积环境) $m > 500$ 。荷塘组样品 m 值介于 5.29~41.18,平均值为 10.55,显示为海水沉积环境。较低的 m 值与沉积期区域性大规模海侵有关,携带了较多的陆源物质输入。

ZHANG^[42] 利用 Mg/Ca 研究区分淡水环境和咸水环境,认为 Mg/Ca > 1 反映的是高盐环境;Mg/Ca 介于 0.5~1,反映的是咸水环境;Mg/Ca 介于 0.25~0.5,反映的是半咸水环境;Mg/Ca < 0.25,则是微咸水环境。荷塘组样品的 Mg/Ca 比值为 0.19~4.17,平均值为 1.15,也反映荷塘组沉积时期为咸水-高盐水体环境,与 Mg/Al 比值 m 的分析结果一致。

4.3 古生产力

古生物的富集程度和有机质的保存条件是影响古生产力的重要因素,高古生产力有利于形成富有机质页岩,为页岩气成藏富集提供良好的物质基础。元素沉积地球化学多用 P、Ba、Ni、Mo 等元素表征古生产力大小。

元素 Ba 是目前应用最为广泛的古海洋生产力指标之一^[43],地质时期的古海洋生产力与生物 Ba 含量关系密切。生物 Ba 在生物体死亡腐烂后与海水中的 SO₄²⁻ 结合形成重晶石 BaSO₄^[44],因而生物 Ba 可以用于判断古生产力水平。通常认为,仅当来源于生物作用的 Ba 值介于 1 000~5 000 μg/g 时,才认为该沉积环境具有高古生产力;介于 200~1 000 μg/g 时,沉积环境具有中等古生产力^[45]。

通常,用 Al 对 Ba 进行标准化来判断古生产力,生物 Ba 的计算公式为:

$$Ba_{\text{生物}} = Ba_{\text{样品}} - Al_{\text{样品}} (Ba/Al)_{\text{PAAS}} \quad (2)$$

式中: Ba_{样品} 和 Al_{样品} 分别为所测样品中的 Ba 和 Al 的总含量;

(Ba/Al)_{PAAS} 为后太古宙澳大利亚页岩中 Ba/Al 比值,为 0.007 7^[28]。

荷塘组 Ba_{生物} 为 1 384.34~10 822.13 μg/g,平均值为 3 473.71 μg/g,主要分布于 1 000~3 000 μg/g,表明荷塘组沉积时期具有高生产力。

元素 P 是地球化学中指示古生产力的另一个重要指标^[46],它是生物体生长过程中必须的营养元素。生物体死亡后,P 以有机磷化物形式转移到沉积物中,在随后的再矿化过程中以自生磷矿物的形式保存下来^[47],P 直接作为古生产力指标会受到海水氧化还原环境和铁化合物对 P 吸附能力的影响^[48],而 P/Ti 能够更准确反映古生产力,PAAS 的 P/Ti 比值为 0.12^[28],XY1 井荷塘组页岩 P/Ti 值为 0.41~1.39(表 1),平均值为 0.64,指示着较高的古生产力,与生物 Ba 分析的成果相吻合。

4.4 古氧相

古氧相是判别水体中氧气浓度的重要指标,一般可分为富氧、贫氧、厌氧。微量元素 U、Th、V、Ni、Cr、Co、Mo 等对沉积环境的氧化还原性质敏感,可以有效反映沉积时期水体的氧化还原条件^[49-50]。

JONES 等^[51] 研究提出了 U/Th、Ni/Co、V/Cr、V/(V+Ni) 这 4 对元素判识古氧化还原环境的界限值,U/Th 比值 < 0.75 为富氧环境,0.75~1.25 为贫氧环境,> 1.25 为厌氧环境;Ni/Co 比值 < 5.00 为富氧环境,5.00~7.00 为贫氧环境,> 7.00 为厌氧环境;V/Cr 比值 < 2.00 为富氧环境,2.00~4.25 为贫氧环境,> 4.25 为厌氧环境;V/(V+Ni) 比值 < 0.60 为富氧环境,0.60~0.84 为贫氧环境,> 0.84 为厌氧环境。荷塘组样品元素对比值变化范围较大,自上而上整体呈现减小的趋势,U/Th 比值为 0.67~1.68,平均值为 1.00,指示以贫氧环境为主;Ni/Co 比值为 1.06~5.51,平均值为 3.01,亦指示以贫氧环境为主;V/Cr 比值为 1.59~8.47,平均值为 4.28,指示贫氧-厌氧环境;V/(V+Ni) 比值为 0.30~0.87,平均值为 0.72,指示以贫氧环境为主。为更准确地判识氧化还原条件,采用双变量参数绘制古氧相交图解(图 7),在 U/Th-Ni/Co 交会图和 U/Th-V/(V+Ni) 交会图中仅个别样品落入富氧环境,其他均位于贫氧-

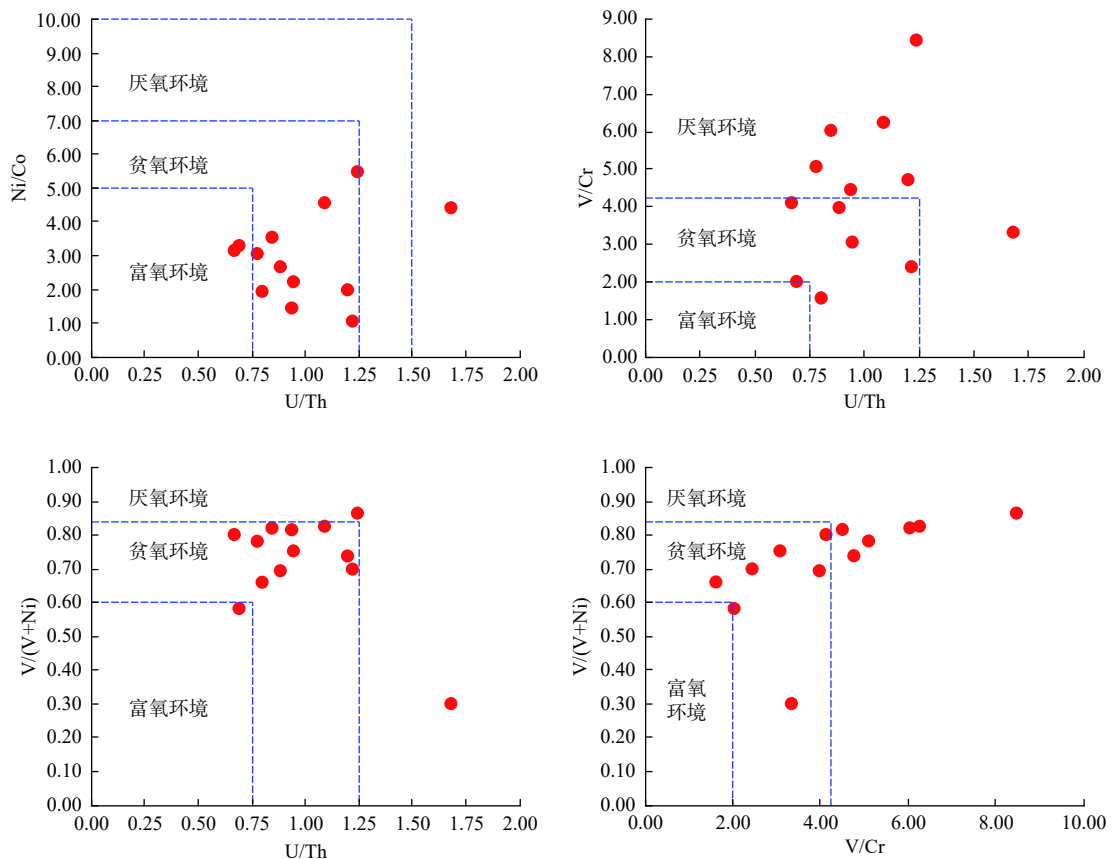


图 7 XY1 井荷塘组页岩古氧相判别图

Fig.7 Diagram of paleoredox condition for shales of Hetang Formation of Well XY 1

厌氧区,反映在皖南地区荷塘组沉积时期水体深度有一定的变化,呈现向上变浅的趋势,早期为大规模快速海侵期,中晚期为缓慢的海退过程,氧化还原条件整体仍以贫氧-厌氧沉积环境为主,有利于有机质的保存。

5 结论

(1)荷塘组页岩主量元素 SiO_2 、 K_2O 相对富集,其他元素均不同程度地相对亏损,微量元素 Sr、Rb 亏损,U、Cr、V 元素较为富集,Ni、Co、Ba 元素明显富集。

(2) SiO_2 - $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 构造环境判别图解反映研究区荷塘组黑色页岩属大陆边缘沉积,根据在 Al-Fe-Mn 三角图解和过量硅等分析认为,硅质主要来源于硅质生物,为生物成因。

(3) Sr/Cu 和 Rb/Sr 比值指示荷塘组沉积期间气候温暖潮湿,Mg/Al 比值 m 和 Mg/Ca 比值反映咸水-高盐的水体环境;元素 Ba 和 P/Ti 比值揭示沉积时期具有高生产力;综合 U/Th、Ni/Co、V/Cr、V/(V+Ni)

元素对分析表明,荷塘组黑色页岩形成于贫氧-厌氧环境为主的沉积环境,有利于有机质的保存。

参考文献:

- [1] 邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J].石油勘探与开发,2010,37(6): 641-653.
- [2] 郭彤楼,张汉荣.四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J].石油勘探与开发,2014,41(1): 28-36.
- [3] 王志刚.涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J].石油与天然气地质,2015,36(1): 1-6.
- [4] 郭旭升,胡东风,魏志红,等.涪陵页岩气田的发现与勘探认识[J].中国石油勘探,2016,21(3): 24-37.
- [5] 梁兴,王高成,张介辉,等.昭通国家级示范区页岩气一体化高效开发模式及实践启示[J].中国石油勘探,2017,22(1): 29-37.
- [6] 马永生,蔡勋育,赵培荣.中国页岩气勘探开发理论认识与实践[J].石油勘探与开发,2018,45(4): 705-713.
- [7] 何希鹏,王运海,王彦祺,等.渝东南盆缘转换带常压页岩气勘探实践[J].中国石油勘探,2020,25(1): 126-136.
- [8] 马新华,谢军,雍锐,等.四川盆地南部龙马溪组页岩气储集层地质特征及高产控制因素[J].石油勘探与开发,2020,47(5): 841-855.
- [9] 赵文智,贾爱林,位云生,等.中国页岩气勘探开发进展及发展展望[J].中国石油勘探,2020,25(1): 31-44.
- [10] 邹才能,赵群,丛连铸,等.中国页岩气开发进展、潜力及前

- 景[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 1-14.
- [11] 翟刚毅, 包书景, 王玉芳, 等. 古隆起边缘成藏模式与湖北宜昌页岩气重大发现[J]. *地球学报*, 2017, 38(4): 441-447.
- [12] 陈孝红, 危凯, 张保民, 等. 湖北宜昌寒武系水井沱组页岩气藏主控地质因素和富集模式[J]. *中国地质*, 2018, 45(2): 207-226.
- [13] 吴跃东. 皖南东至地区寒武纪沉积相及其时空演化[J]. *安徽地质*, 1997, 7(3): 34-39.
- [14] CHEN Z, HU J, ZHOU C M, et al. Sponge assemblage from early Cambrian Hetang Formation, southern Anhui[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(15): 1625-1628.
- [15] 路琳琳, 纪友亮. 下扬子地区寒武纪层序格架及古地理演化[J]. *古地理学报*, 2013, 15(6): 765-776.
- [16] 刘占红. 下扬子地区下寒武统荷塘组泥页岩层序演化及其对气源潜力的控制: 以杨树岭剖面为例[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(6): 95-102, 115.
- [17] 卢炳雄, 郑荣才, 文华国, 等. 皖南地区下寒武统页岩气成藏地质条件[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(5): 712-719.
- [18] 张明扬, 李贤庆, 董泽亮, 等. 皖南地区下寒武统荷塘组页岩矿物组成及脆度分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(1): 177-183.
- [19] 刘计勇, 张飞燕, 印燕铃. 下扬子下寒武统岩相古地理及烃源岩条件研究[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(3): 85-95.
- [20] 闫德宇, 黄文辉, 王婷灏, 等. 中、下扬子地区下寒武统黑色页岩微量元素富集特征[J]. *地学前缘*, 2016, 23(3): 42-50.
- [21] 张玉玺, 陈建文, 周江羽. 苏北地区早寒武世黑色页岩地球化学特征与有机质富集模式[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(4): 838-851.
- [22] 任纪舜, 陈延愚, 牛宝贵, 等. 中国东部及邻区大陆岩石圈的构造演化与成矿[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 5-16, 50-61.
- [23] 陈沪生. 下扬子地区重建型海相烃源岩油气领域评价及勘探对策[J]. *海相石油地质*, 2002, 7(2): 33-41.
- [24] 万天丰. 中国大地构造学纲要[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 216-288.
- [25] 郭念发. 下扬子盆地与区域地质构造演化特征及油气成藏分析[J]. *浙江地质*, 1996, 12(2): 19-27.
- [26] 陈安定, 刘东鹰, 刘子满. 江苏下扬子区海相中、古生界烃源岩晚期生烃的论证与定量研究[J]. *海相油气地质*, 2001, 6(4): 27-34.
- [27] 安徽省地质矿产局区域地质调查队. 安徽省地层志寒武系分层[M]. 安徽: 科学技术出版社, 1988: 5-9.
- [28] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1-312.
- [29] ROSER B P, KORSCH R J. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data[J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(1/2): 119-139.
- [30] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90: 213-232.
- [31] BHATIA M R, CROOK K A W. Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basin[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1986, 92: 181-193.
- [32] BOSTROM K, KRAMMER T, GANTNER S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Fe, Ti, Mn, Ni, and Co in Pacific Pelagic sediment[J]. *Chemical Geology*, 1973, 11(1/2): 123-148.
- [33] ADACHI M, YAMAMOTO K, SMGISAKI R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. *Sedimentary Geology*, 1986, 47(1/2): 125-148.
- [34] YAMAMOTO K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto terranes[J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52(1/2): 65-108.
- [35] HOLDAWAY H K, CLAYTON C J. Preservation of shell microstructure in silicified brachiopods from the Upper Cretaceous Wilmington sands of Devon[J]. *Geological Magazine*, 1982, 119: 371-382.
- [36] LERMAN A. Lake: chemistry, geology, physics[M]. Berlin: Springer, 1978: 79-83.
- [37] 陈骏, 汪永进, 陈旻, 等. 中国黄土地层Rb和Sr地球化学特征及其古季风气候意义[J]. *地质学报*, 2001, 75(2): 259-266.
- [38] 叶荷, 张克信, 季军良, 等. 青海循化盆地23.1~5.0 Ma沉积地层中常量、微量元素组成特征及其古气候演变[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2010, 35(5): 811-820.
- [39] 张文防, 戴霜, 刘海娇, 等. 六盘山地区下白垩统红色绿色泥岩地球化学特征及气候环境[J]. *地球科学进展*, 2012, 27(11): 1236-1244.
- [40] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [41] 杨振宇, 沈渭洲, 郑连弟. 广西来宾蓬莱滩二叠纪瓜德鲁普统一乐平统界线剖面元素和同位素地球化学研究及地质意义[J]. *地质学报*, 2009, 83(1): 1-15.
- [42] ZHANG W W. Identification of sedimentary environment of fine-grained sedimentary rock based on major(trace) elements analysis: taking the lower fourth Member of Shahejie Formation in the well of Shen 352 of Anfutun area of Damintun Depression for example[J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2017, 41(4): 99-106.
- [43] XIONG Z F, LI T G, ALGEO T, et al. Paleoproductivity and paleoredox conditions during late Pleistocene accumulation of laminated diatom mats in the tropical West Pacific[J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 77-91.
- [44] DYMOND J, SUESS E, LYLE M. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity[J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(2): 163-181.
- [45] PI D H, LIU C Q, SHIELDS-ZHOU G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South

- China: constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 218-229.
- [46] ALGEO T J, KUWAHARA K, SANO H, et al. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 308(1/2): 65-83.
- [47] 李艳芳, 邵德勇, 吕海刚, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组海相页岩元素地球化学特征与有机质富集的关系[J]. *石油学报*, 2015, 36(12): 1470-1483.
- [48] ALGEO T J, INGALL E. Sedimentary Corg: P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric PO₂[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256(3/4): 130-155.
- [49] KIMURA H, WATANABE Y. Ocean anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 2001, 29(11): 995-998.
- [50] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T et al. Tracemetal as paleoredox and paleoproductivity proxies: an up-date[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1): 12-32.
- [51] JONES B, MANNING D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/4): 111-129.

Geochemical characteristics and significance of the shale of Lower Cambrian Hetang Formation in the southern Anhui Province of Lower Yangtze area

YAO Hongsheng¹, HE Xipeng¹, WANG Kaiming²

(1 East China Branch of Sinopec, Nanjing 210019, China;

2 Research Institute of Exploration and Development, East China Branch of Sinopec, Nanjing 210019, China)

Abstract: The Lower Cambrian organic-rich black shale is well developed in southern China, which is wide in distribution, large in thickness and high in total organic carbon. It has great resource potential of shale gas and is expected to be an important succeeding field to meet the future increase in shale gas demand. This paper is devoted to the first parameter well XY1 of the Lower Cambrian Hetang Formation shale gas in the lower Yangtze area. Using cores and geochemical data, element geochemical characteristics and their paleoenvironmental significance are studied. The results show that the major elements SiO₂ and K₂O are relatively rich, and the others are lower to certain extent. As for trace elements, Sr and Rb are depleted, and the elements of Ni, Co and Ba are obviously enriched. The black shale of Hetang Formation is a kind of continental margin deposits. Silica mainly came from siliceous organisms under a warm and humid climate, and deposited in saline water, which is favorable to the deposition of organic matter. It is inferred that paleoproductivity of the Hetang Formation is high. The anaerobic water environment is conducive to the preservation of organic matter.

Key words: Hetang Formation; black shale; element geochemical characteristics; geochemical significance; Lower Yangtze area